



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 058 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(51) Int Cl. 6: C09B 67/22, C09B 57/00

(21) Anmeldenummer: 98810373.5

(22) Anmelddato: 28.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.05.1997 CH 1054/97**

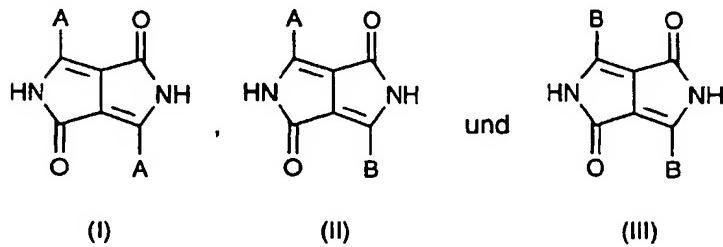
(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Wallquist, Olof
1723 Marly (CH)
- Schröder, Ingo
1753 Metten (CH)

(54) Diketopyrrolopyrrolzusammensetzungen

(57) Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



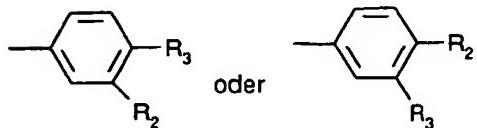
worin

A eine Gruppe



und

B eine Gruppe



sind,

R_1 , C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen der Phenyl bedeutet,

R₂ eine Gruppe COX ist, worin

X NR₄R₅ oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

EP 0 877 058 A2

EP 0 877 058 A2

R₃ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl ist.

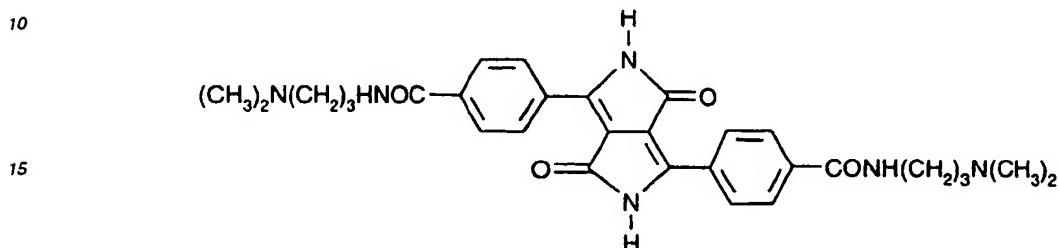
Für die Bedeutung von R₄ und R₅ wird auf Anspruch 1 verwiesen.

Durch Beimischen einer solchen Stoffzusammensetzung zu Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten werden das rheologische Verhalten des letzteren und der Glanz der damit hergestellten Ausfärbungen in unerwartetem Masse verbessert.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffzusammensetzungen aus speziell mit Carbonamidgruppen substituierten Diketopyrrolopyrrolen und ihre Verwendung zur Verbesserung des Glanzes und der Rheologie von Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten.

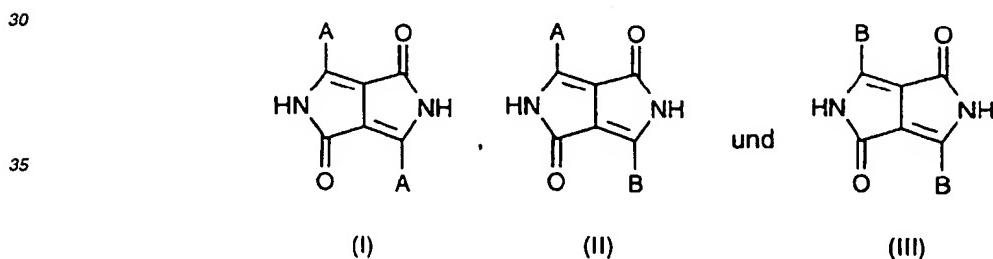
In JP-A 91-26767 werden Diketopyrrolopyrrole mit 1 bis 4 speziellen Aminogruppen enthaltenden Substituenten, unter vielen anderen auch die Verbindung der Formel



und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel für Pigmente beschrieben. Solche Verbindungen verleihen den Pigmenten ein rheologisches Verhalten und den damit erhaltenen Ausfärbungen einen schönen Glanz.

Es ist nun gefunden worden, dass diese Eigenschaften ganz überraschend verbessert werden können, wenn Stoffzusammensetzungen aus 3 verschiedenen Diketodiphenylpyrrolopyrrolen verwendet werden, wovon 2, eine in asymmetrischer und eine in symmetrischer Anordnung, in p-, oder bevorzugt in m-Stellung des Phenyls eine bzw. zwei spezielle Carbonamidgruppen tragen.

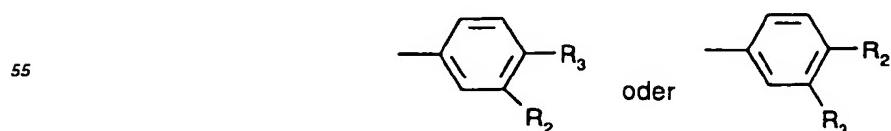
Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



40



und
50 B eine Gruppe

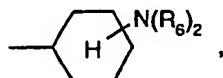


sind

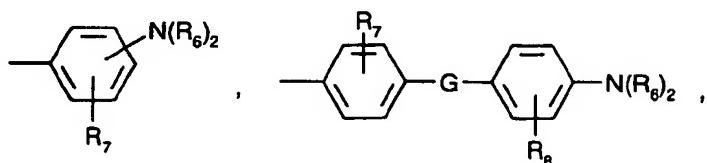
R₁ C₁-C₆-Alkyl C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,
R₂ eine Gruppe COX ist, worin

- 5 X NR₃R₅ oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der
Carboxylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,
R₃ Wasserstoff Halogen oder C₁-C₆-Alkyl ist,
R₄ Wasserstoff eine Gruppe -(CH₂)_m-CH₃ oder R₅ und
R₅ eine Gruppe -(CH₂)_n-N(R₆)₂.

10

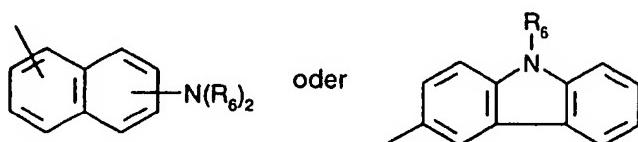


20



25

30



35

- G eine direkte Bindung, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₉- sein kann,
R₆ C₁-C₆-Alkyl ist
R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl bedeuten,
R₉ Wasserstoff oder Methyl ist,
40 m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und
n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

45

Bedeuten etwaige Substituenten C₁-C₆-Alkyl, so handelt es sich um unverzweigtes C₁-C₆-Alkyl, wie beispielsweise
Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, oder um verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, wie beispielsweise Isopropyl,
n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, sec.-Amyl oder tert.-Amyl

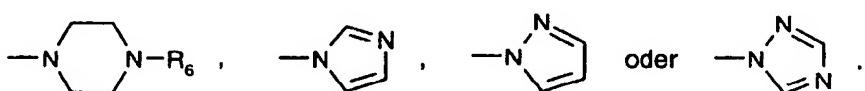
In C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkylthio für R₁ trifft Alkyl die gleiche Ausdeutung zu, wie eben für C₁-C₆-Alkyl.

R₁, R₃, R₇ und R₈ bedeuten als Halogen z.B. Jod, Brom oder insbesondere Chlor.

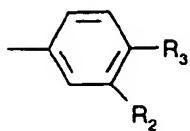
Bedeutet X einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, so handelt es sich z.B. um Heterocylen
der Formeln

50

55



B ist bevorzugt eine Gruppe

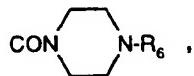


Von besonderem Interesse sind Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definitionen, worin

10

R₁ Methyl, verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Halogen
R₂ CONR₅R₆ oder

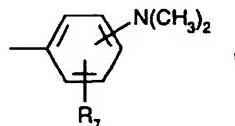
15



20

R₃ und R₄ Wasserstoff,
R₅ eine Gruppe -(CH₂)_n-N(CH₃)₂ oder

25



30

R₇ Wasserstoff oder Methyl sind und
n eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

Bevorzugt werden Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definition, worin

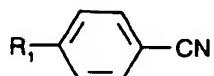
35

R₁ Methyl, tert.-Butyl, Phenyl oder Chlor,
R₅ eine Gruppe -(CH₂)_n-N(CH₃)₂ und
n 2 oder 3 bedeuten.

40

Die Herstellung der erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen erfolgt in Analogie zur allgemein bekannten
Herstellungsmethode für Diketopyrrolopyrrole, wie sie in US 4 579 949 beschrieben ist, und zwar durch Mischsynthese,
wobei z B 1 Mol eines Bernsteinsäurediesters mit 2 Mol eines Gemisches mindestens zweier Nitrile der Formeln

45

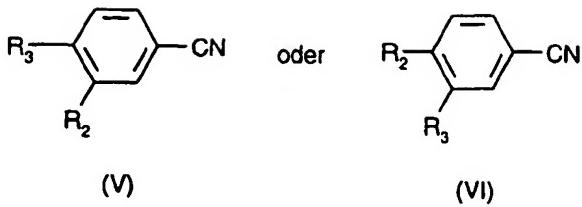


(IV)

50

und

55



worin R₁, R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird. Die beiden Nitrile der Formeln IV und V oder VI werden zweckmäßig im Molverhältnis 1:4 bis 4:1 zueinander eingesetzt.

Die Nitrile der Formeln IV, V und VI sind bekannte Verbindungen. Sollten einige noch neu sein, so können sie in Analogie zu allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

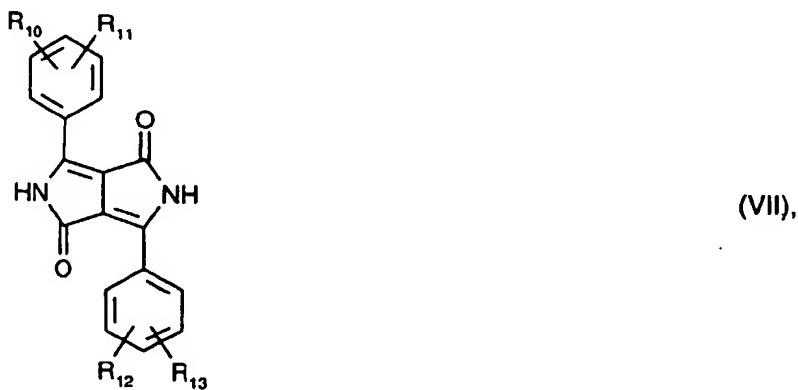
Wie bereits erwähnt ist gefunden worden, dass die Beimischung eines kleineren Anteils einer erfindungsgemässen Stoffzusammensetzung der oben angegebenen Definition zu einem Diketopyrrolopyrrolpigment eine ganz überraschende Verbesserung des rheologischen Verhaltens des letzteren und des Glanzes der damit erhaltenen Ausfärbungen zur Folge hat. Insbesondere wird das rheologische Verhalten von transparenten Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten verbessert. Zudem wird der Farnton des Diketopyrrolopyrrol-Pigmentes nicht oder höchstens in sehr geringem Ausmass durch die erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen verändert.

Des weiteren wurde gefunden, dass auch eine Beimischung von Diketopyrrolopyrrolen der Formel II mit den oben angegebenen Definitionen und Bevorzugungen allein zu einem Diketopyrrolopigment ebenfalls eine unerwartete Verbesserung des rheologischen Verhaltens und des Glanzes bewirkt.

Die Diketopyrrolopyrrole der Formel II kann man beispielsweise nach der in US 4,778,899 beschriebenen Methode herstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach Pigmentzusammensetzungen enthaltend

a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigments, insbesondere eines der Formel



worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, CH_3 , OCH_3 , CO_2R_6 , $C(CH_3)_3$, CN oder Phényl bedeuten, und

b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II der oben angegebenen Definition.

Bevorzugt setzt man als Komponente b) eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III der oben angegebenen Definition ein.

Bevorzugte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII sind jene, worin R_{10} und R_{12} unabhängig voneinander Cl, CH_3 , $C(CH_3)_3$, CN oder Phenyl bedeuten und R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind.

Bevorzugt sind Pigmentzusammensetzungen enthaltend 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin

R₁₁ und R₁₃ für Wasserstoff steht, und
 R₁₀, R₁₂ und R₁ gleich sind, und bevorzugt für Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor stehen.

Bei den 1,4-Diketopyrrolopyrrolen der Formel VII handelt es sich um bekannte Verbindungen.

5 Das Vermischen der beiden Komponenten a) und b) erfolgt nach beliebigen, allgemein bekannten Methoden. Die Komponente b) kann z.B. als feuchter Presskuchen oder als Pulver während der Synthese, der Rekrystallisation oder der Filtration der Komponente a) dieser letzteren beigemischt werden. Die Komponenten a) und b) können auch durch intensives Mischen bzw. Mahlen vermischt werden oder sie können dem zu färbenden hochmolekularen organischen Material zugegeben werden und während des Dispersionsprozesses vermischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können als Pigmente zum Färben von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen gefärbt bzw. pigmentiert werden können, sind z.B. Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, wie Ami-15 noplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkyharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Polyether-ketone, Polyphenylenoxide, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach 20 Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material kann man die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.%, einsetzen.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen, wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken, zeichnen sich durch 30 gute allgemeine Eigenschaften, wie hohe Farbstärke, gute Dispergierbarkeit, gute Überlackier-, Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterbeständigkeit, geringe Viskosität sowie durch einen guten Glanz aus.

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen im Vergleich zu den unmodifizierten Basispigmenten verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften in der Applikation auf, wie eine verbesserte Rheologie und Lagerbeständigkeit, geringere Trenneffekte wie Ausschwimmen bei der Mitverwendung von z.B. Weisspigmenten, 35 und eine geringere Flockulationstendenz. Infolge der guten rheologischen Eigenschaften dieser Kompositionen ist es auch möglich, Anstrichstoffe und Lacke hoher Konzentration (sogenannte high loadings) herzustellen. Dabei wird zusätzlich ein hoher Glanz erreicht. Der Farbton wird durch die Beimischung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen nicht oder nur in sehr geringem Ausmass verändert. Sie eignen sich demnach vorzugsweise zum Färben von Druckfarben und Lacken, insbesondere für Metalleffektlackierungen.

40 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 9,2 g Natrium in einem Gemisch von 50 ml trockenem t-Amylalkohol und 140 ml trockenem Xylol gegeben, und bei 150°C gerührt bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Nun werden 18,5 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 12.74 g 4-t-Butylbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 23.95 g Bersteinsäure-di-t-butylester in 60 ml Xylol dazu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt, zu einem Gemisch aus 670 ml Wasser und 24.6 g Essigsäure gegeben und der Sulfierkolben mit 160 ml Methanol gespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird zuerst mit viel Wasser, dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und über Nacht bei 80°C im Vakuumschrank getrocknet. Ausbeute: 24,75 g (65 %) eines orangen Pulvers.

50

Analyse	C	H	N
Gef.	72.07	7.12	8.75
Ber.	72.00	7.18	8.69

55

Beispiel 2:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol

und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.37 g 4-Chlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 2.32 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N	Cl
Gef.	61.69	4.33	9.50	11.98%
Ber.	63.93	5.14	12.42	7.86 %

15 Beispiel 3:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.79 g 4-Biphenylnitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 2.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	74.13	5.36	8.47 %
Ber.	73.15	5.73	11.37%

Beispiel 4

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.17 g 4-Toluonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 1.23 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	67.43	6.08	10.49%
Ber.	69.75	6.09	13.01%

Beispiel 5: (wie Beispiel 1)

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.33 g 4-Methoxybenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C

EP 0 877 058 A2

im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 0.71 g eines roten Pulvers.

5

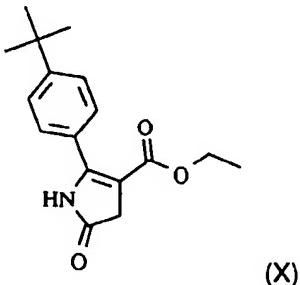
Analyse	C	H	N
Gef.	65.12	5.61	8.83 %
Ber.	67.25	5.87	12.55%

Beispiel 6:

10 In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 30 ml tert.-Amylalkohol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.76 g Natrium wird das Gemisch auf 92-102°C aufgewärmt. Das geschmolzene Natrium wird unter heftigem Rühren über Nacht bei 100-107°C gehalten. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 100°C 2.77 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)benzamid und anschliessend während 2 Stunden portionenweise 3.16 g des Pyrrolinons der Formel (X)

15

20



25

[hergestellt nach Ann. 260, S. 137 (1890)] zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 70°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser und Methanol gewaschen bis das Filtrat farblos ist, und dann bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 1.1 g eines orangen Pulvers.

35

Analyse	C	H	N
Gef.	70.54	7.01	11.82
Ber.	71.16	6.82	11.86

40

Beispiel 7:

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 9.25 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.73 g 3-Toluonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 13.4 g eines roten Pulvers.

50

55

Analyse	C	H	N
Gef.	69.59	6.44	11.01%
Ber.	69.75	6.09	13.01%

Beispiel 8:

5 In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 3.68 g Natrium in ein Gemisch von 20 ml trockenem t-Amylalkohol und 56 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.10 g Isophtalsäure-dinitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 9.58 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 24 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 270 ml Wasser und 9.85 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 60 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. 10 Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 12.2 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	66.60	5.78	13.45%
Ber.	68.01	5.25	15.86%

Beispiel 9:

20 In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 5.50 g 3,4-Dichlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 10.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	58.88	4.59	8.37 %
Ber.	59.39	4.57	11.54%

Beispiel 10: Herstellung einer Pigmentzusammensetzung

35 45.5 g einer Presskuchens (34.1 %) eines Pigmentgemisches aus 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3-phenyl-6-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 1, US Patent 5476949, werden in 450 ml Wasser 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt und dann 18 Stunden stehen gelassen (= Suspension 1). Gleichzeitig werden 0.989 g Produkt aus Beispiel 1 in 30 ml 40 Methanol während einer Stunde bei Raumtemperatur verrührt, mit 30 ml Wasser versetzt und ebenfalls 18 Stunden stehengelassen (= Suspension 2). Beide Suspensionen werden nochmals einzeln für 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschliessend wird der Suspension 2 wird zu Suspension 1 gegossen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser gespült und während 2 Minuten mit einem Ultraturrax bei 13500 bis 20500 UpM gut durchmischt. Dem Schäumen wird mit etwas 1,6 Hexandiol entgegengewirkt. Die Suspension wird für 4 Stunden bei Raumtemperatur verrührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakumschrank getrocknet. Man erhält 16.1 g eines orange-roten Pulvers.

45 Beispiel 11: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 36.3 g Presskuchen (2.7 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 19, US Patent 4579949. Man erhält 16.0 g eines dunkelroten Produktes.

50 Beispiel 12: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 50.1 g Presskuchen (30.9 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 6, US Patent 4579949. Man erhält 16.5 g eines roten Produktes.

55 Beispiel 13: Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend hochmolekulares organisches Material und Pigmentgemische aus Beispiel 10:

5,0 g des Pigmentgemisches aus Beispiel 10, 200 g Glasperlen ($\varnothing = 2$ mm), 28,5 g CAB-Lösung bestehend aus

41,0 g Celluloseacetobutyrat @CAB 531.1, 20% ig in Butanol/Xylol 2:1 (Eastman Chem.)

1,5 g Zirkonium Octoat,
18,5 g @SOLVESSO 150 (ESSO)
21,5 g Butylacetat und
17,5 g Xylol

5

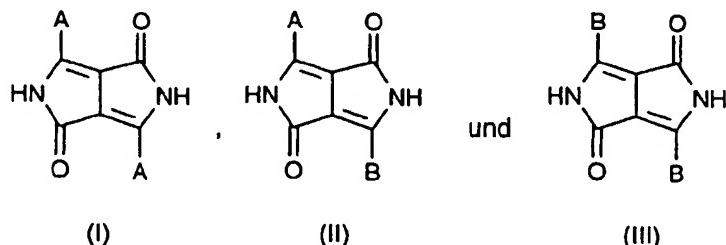
38,0 g Polyesterharz @DYNAPOL H700 (Dynamit Nobel) und 28,5 g Melaminharz MAPRENAL MF650 (Hoechst) werden zusammen während 360 Minuten mit einer Schüttelmaschine dispergiert. Das Fliessverhalten des so erhaltenen Lacks wird mit einem Viskosimeter Mettler RM 180 (25°C) gemessen. Der Lack zeichnet sich durch ausgezeichnete rheologischen Eigenschaften aus.

10

Patentansprüche

1. Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln

15



worin
A eine Gruppe

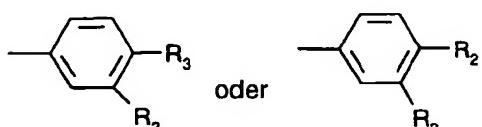
30



35

und
B eine Gruppe

40



45

sind,

R_1 , C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,

50

R_2 eine Gruppe COX ist, worin

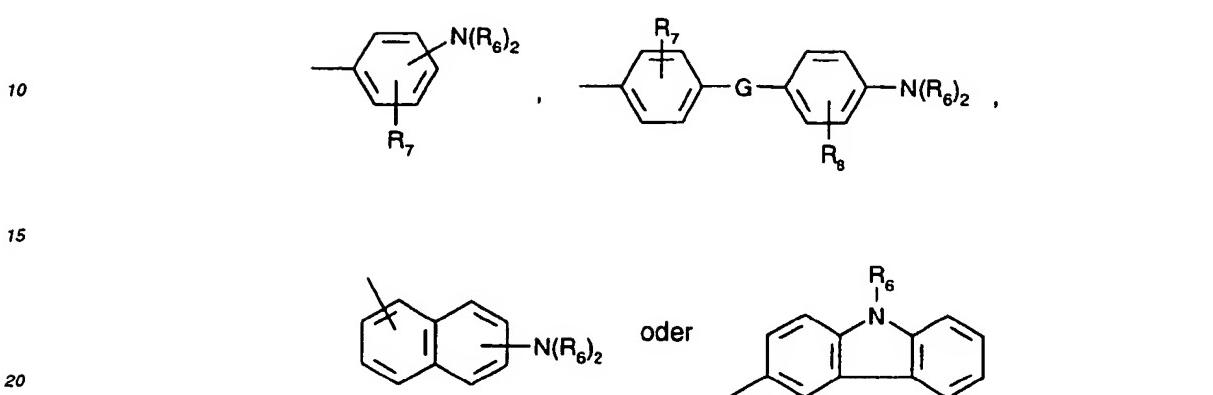
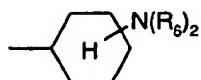
X NR₄R₅ oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet.

R₂ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl ist.

R_1 Wasserstoff, eine Gruppe $-(CH_2)_m-CH_3$ oder R_F und

66

Bz eine Gruppe $-(CH_2)_2-N(Bz)_2$



bedeuten,

25 G eine direkte Bindung, -CH₂- , -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂- , -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₉- sein kann,

R₆ C₁-C₆-Alkyl ist,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl bedeuten,

R₉ Wasserstoff oder Methyl ist,

30 m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und

n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

2. Stoffzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

35 R₁ Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor,

R₃ und R₄ Wasserstoff,

R₈ eine Gruppe -(CH₂)_n-N(CH₃)₂ und

n 2 oder 3 bedeuten.

40 3. Pigmentzusammensetzungen enthaltend

a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmentes und

b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäss Anspruch 1 oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II.

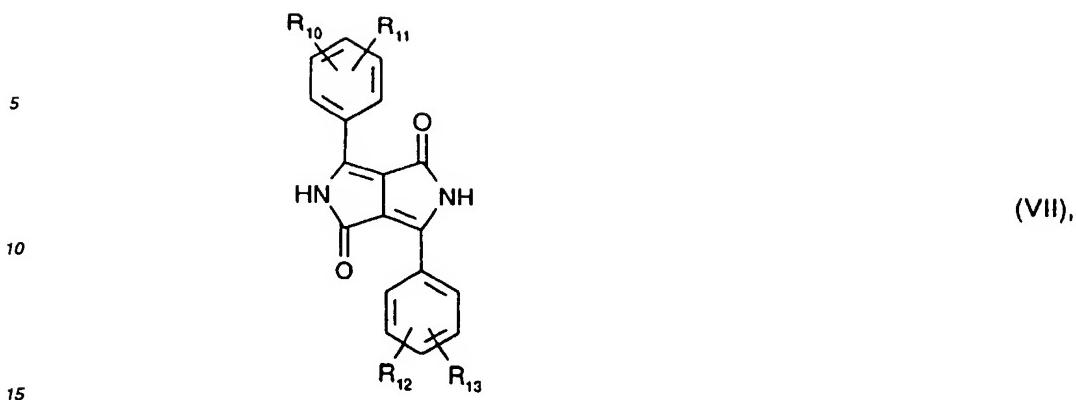
45

4. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäss Anspruch 1 einsetzt.

50 5. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass unter

a) ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigment der Formel

55



worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, CH_3 , OCH_3 , $C(CH_3)_3$, CN oder Phenyl bedeuten enthalten ist.

- 20 6. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin
- 25 R_{11} und R_{13} für Wasserstoff steht, und
 R_{10} , R_{12} und R_1 gleich sind,
 enthält.
- 30 7. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_{10} , R_{12} und R_1 Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor bedeuten.
- 35 8. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie hochmolekulares organisches Material und eine Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 enthält.
9. Verfahren zur Farbgebung von hochmolekularem organischen Material, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine färberisch wirksame Menge einer Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 enthält.
10. Hochmolekulares organisches Material gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Lack oder eine Druckfarbe ist.

40

45

50

55



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 877 058 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(51) Int Cl.⁶: C09B 67/22, C09B 57/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(21) Armleidenummer 98810373.5

(22) Arrestbericht 28.04.1998

(84) Branche Verarbeitungsmaterialien
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

(71) Anmelder: Cliba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

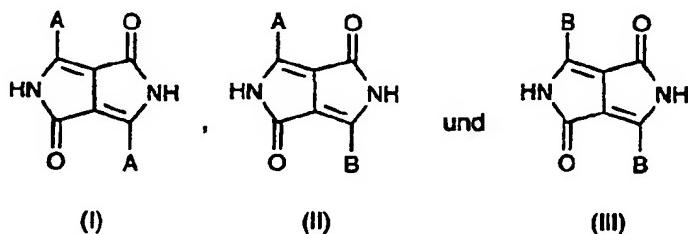
(71) Anmelder: Cliba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Wallquist, Olof
1723 Marly (CH)
 - Schlöder, Ingo
1753 Matran (CH)

(54) Diketopyrrolopyrrolzusammensetzungen

(57) Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



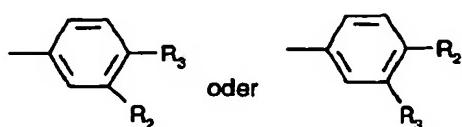
worin

A eine Gruppe



und

Beine Gruppe



sind,

EP 0 877 058 A3

R₁ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyllthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,
R₂ eine Gruppe COX ist, worin

X NR₄R₅ oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

R₃ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl ist.

Für die Bedeutung von R₄ und R₅ wird auf Anspruch 1 verwiesen.

Durch Beimischen einer solchen Stoffzusammensetzung zu Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten werden das rheologische Verhalten des letzteren und der Glanz der damit hergestellten Ausfärbungen in unerwartetem Masse verbessert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 81 0373

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y	JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD) 5. Februar 1991 * Beispiele 13,14 * & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-078500 * Zusammenfassung * ---	1-10	C09B67/22 C09B57/00
Y	DE 40 37 556 A (CIBA GEIGY AG) 29. Mai 1991 * das ganze Dokument * ---	1-10	
A	EP 0 511 165 A (CIBA GEIGY AG) 28. Oktober 1992 * Zusammenfassung; Beispiele 1-16 *	1-10	
A	EP 0 764 696 A (CIBA GEIGY AG) 26. März 1997 * Seite 3, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 20 *	1-10	
A	EP 0 256 983 A (CIBA GEIGY AG) 24. Februar 1988 * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 18 * * Zusammenfassung *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP 0 181 290 A (CIBA GEIGY AG) 14. Mai 1986 * Zusammenfassung * * Seite 3, Absatz 2 *	1-7	C09B C07D
A	EP 0 635 539 A (CIBA GEIGY AG) 25. Januar 1995 * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29. Juni 1999	Dauksch, H	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0373

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentanmeldungen aufgeführt.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

29.06.1999. Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

29-06-1999

Recherchenbericht angehöriges Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP C3026767 A	05-02-1991	JP 2584515 B	26-02-1997
DE 4037556 A	29-05-1991	FR 2655051 A GB 2238550 A,B IT 1243398 B JP 3181569 A	31-05-1991 05-06-1991 10-06-1994 07-08-1991
EP 0511165 A	28-10-1992	CA 2067069 A DE 59206887 D JP 5140165 A US 5424452 A US 5200528 A US 5342955 A	27-10-1992 19-09-1996 08-06-1993 13-06-1995 06-04-1993 30-08-1994
EP 0764696 A	26-03-1997	CA 2185875 A CN 1158875 A JP 9124649 A US 5693824 A US 5808094 A	21-03-1997 10-09-1997 13-05-1997 02-12-1997 15-09-1998
EP 0256983 A	24-02-1988	CA 1301411 A JP 2578125 B JP 63048279 A US 4783540 A	26-05-1992 05-02-1997 29-02-1988 08-11-1988
EP 0181290 A	14-05-1986	AU 584029 B AU 4972585 A BR 8505560 A CA 1260477 A CS 257281 B DE 3584138 A DK 511585 A,B, JP 1849585 C JP 61120861 A US 4720305 A	11-05-1989 15-05-1986 12-08-1986 26-09-1989 15-04-1988 24-10-1991 08-05-1986 07-06-1994 07-06-1986 19-01-1988
EP 0635539 A	25-01-1995	CA 2128265 A DE 59404868 D JP 7090176 A	21-01-1995 05-02-1998 04-04-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.